

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20720120153319

UDC_____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

微纳多孔聚合物材料的制备和应用

Preparation and Application
of Micro/Nano Porous Polymers

张爱娟

指导教师姓名: 李 磊 教 授

专 业 名 称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2015 年 4 月

论文答辩时间: 2015 年 5 月

学位授予日期: 2014 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2015 年 5 月

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于
年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

摘要

多孔聚合物材料结合了多孔结构和聚合物的双重性能，在气体分离和存储、催化、生物医药等领域均具有重要的应用价值。近年来，微纳多孔聚合物得到了快速的发展，但大规模制备具有可控孔结构和特定功能的多孔聚合物材料仍然是一个长期目标。因此，本论文围绕微纳多孔聚合物材料的制备及应用这个主题，展开了一系列的研究工作。主要合成和制备了 POSS 基有机-无机杂化微孔材料、多级孔聚脲材料、有序微米柱状多孔聚合物膜和可溶胀三维多孔聚二甲基硅氧烷海绵等四种微纳多孔聚合物材料，并研究了微孔材料在气体分离和存储中的应用和可溶胀多孔海绵在油水分离中的应用，主要内容如下：

(1) 以苯基聚倍半硅氧烷笼状分子和二甲氧基甲烷为原料，通过傅克反应成功地合成了超交联有机-无机杂化微孔材料。用 FT-IR、 ^{29}Si MAS NMR 和 ^{13}C CP/MAS NMR 谱图表征了其化学结构。用高分辨透射电镜、 N_2 吸附-脱附等温线等表征了其形貌和微孔特征。其 BET 比表面可达 $923 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ，对 CO_2 和 H_2 的吸附能力分别为 8.5 wt% (273 K, 1.0 bar) 和 0.95 wt% (77 K, 1.0 bar)。因此，POSS 基多孔材料具有成本低、比表面高、高温稳定性好和气体吸附量高等综合性能，是一类有应用前景的 CO_2 捕获封存材料和 H_2 存储材料。

(2) 以萘二异氰酸酯和水为原料，将发泡过程和超交联过程相结合，用无模板的一步法合成了同时具有大孔、介孔和微孔的多级孔聚脲材料。用 FT-IR 和 ^{13}C CP/MAS NMR 谱图表征了其化学结构。用扫描电镜、透射电镜和 N_2 吸附性能证实了聚脲材料中的多级孔结构。其 BET 比表面可达 $473 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 。因此，多级孔聚脲材料具有合成简单、成本低、孔径分布宽、比表面高、孔隙率大、热稳定性好等综合性能，在催化、分离等领域具有较大的潜在应用价值。

(3) 在含氟或含硅表面活性剂的辅助下，建立了一种在甲醇气氛中制备聚苯乙烯、SBS 等聚合物有序多孔膜的通用呼吸图方法。得到的孔是具有很大深度/直径比的圆柱形结构，表明改变气氛可以控制呼吸图阵列的形貌。孔径和孔深大小可以由聚合物浓度、甲醇蒸汽压等实验条件来控制。详细讨论了甲醇气氛中呼吸图阵列的形成机理。由于特殊的孔道结构和高疏水性能，甲醇气氛中制备的有序多孔膜在光电器件模板、超疏水自清洁材料和分离膜等领域具有广阔的应用前景。

(4) 以二甲基硅氧烷预聚体为原料, 糖颗粒为模板, 制备了一种可溶胀的聚二甲基硅氧烷海绵。用扫描电镜图、接触角、应力-应变曲线等分别证实了其多孔结构、疏水亲油性和弹性。经石油醚溶胀后, 其体积可增大至原体积的 6 倍。其对多种有机溶剂和油具有很高的吸收能力, 如对氯仿的吸收能力可达到 34 g/g。可溶胀聚二甲基硅氧烷海绵由于制备简单、原材料容易得到、成本低、吸油倍率高、吸收速率快、重复利用性能好, 是一类有应用前景的吸油材料。

关键词: 多孔聚合物; 超交联; 呼吸图

Abstract

Porous polymers combine the properties of porous structures and macromolecular materials, and have potential applications in the areas of separation and storage of gas, catalyst, biological medicine *et al.* Micro/nano porous polymers have made rapid progress in these years. However, high-throughput preparation of porous polymers with controllable porous structures and specific functions is still a long-term objective. In this thesis, four kinds of porous polymers, including organic/inorganic hybrid porous polymeric materials (PPMs), hierarchically structured porous polyureas (PUs), polymer films with ordered arrays of cylindrical pores in micrometer scale, and swellable polydimethylsiloxane (PDMS) sponges, were prepared *via* simple but effective methods. Furthermore, microporous polymers were used to separate and adsorb gas molecules, and the PDMS sponges were used to collect oils from water. The main contents are as follows.

(1) Hypercrosslinked organic/inorganic hybrid PPMs were synthesized from polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) and formaldehyde dimethyl acetal (FDA) *via* Friedel-Crafts reaction. The chemical structures of the PPMs were characterized by FT-IR, ^{29}Si MAS NMR, and ^{13}C CP/MAS NMR. The morphologies and porosities of PPMs were investigated by SEM, HRTEM, and N_2 adsorption-desorption isotherms. PPMs have a maximum BET surface area of $923 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Adsorption capacities of PPMs for CO_2 and H_2 are 8.5 wt% (273 K, 1.0 bar) and 0.95 wt% (77 K, 1.0 bar), respectively.

(2) Hierarchically structured porous PUs with macro-, meso-, and micro-pores were synthesized from naphthalene diisocyanate and water via a free-template and one-step reaction. The chemical structures of the PUs were determined by FT-IR and ^{13}C CP/MAS NMR. Hierarchical porosities of PUs were proved by SEM, HRTEM, and N_2 adsorption-desorption isotherms. PUs have a maximum BET surface area of $473 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

(3) A universal breath-figure process is devised for preparing ordered porous films in methanol vapor with conventional polymers, including polystyrene (PS) and

polystyrene-*block*-polybutadiene-*block*-polystyrene (SBS), by adding a small amount of surface active agent into the casting solution, such as siloxane- and fluorine-containing block copolymers. The pores in the films are of cylindrical shape with large depth-diameter aspect ratio, indicating that change of vapor is an effective way to control the pore shape of breath figure. And the diameter and depth of pores can be well controlled by the formation conditions, such as polymer concentration and vapor pressure of methanol. Based on these results, formation mechanism of the ordered structure in methanol vapor is discussed.

(4) A kind of swellable PDMS sponge was prepared *via* a simple sugar-template method. Its porosity, hydrophobicity-oleophilicity, and elasticity were determined by SEM, contact angle measurement and compressive test, respectively. Its volume can increase to 6 times of the original value after swelling by petroleum ether. It can highly absorb various oils and organic solvents, for examples, the absorption capacity for chloroform is as high as 34 g/g. Therefore, the swellable PDMS sponge is a kind of potential oil absorbent because of its simple preparation, low cost, high absorption capacity, rapid absorption, recyclability and stability.

Key Word: Porous Polymer; Hypercrosslinked; Breath Figure

目录

摘要	I
Abstract	III
第一章 多孔聚合物材料的研究进展	1
1.1 引言	1
1.2 微孔聚合物材料	2
1.2.1 超交联聚合物 (HCPs)	2
1.2.2 共价有机框架材料 (COFs)	6
1.2.3 共轭微孔聚合物 (CMPs)	8
1.2.4 固有微孔聚合物 (PIMs)	10
1.3 多级孔聚合物材料	10
1.4 有序多孔聚合物材料	12
1.4.1 呼吸图法制备有序多孔聚合物膜	13
1.4.2 有序多孔聚合物膜的应用	17
1.5 多孔吸油材料	19
1.5.1 疏水亲油海绵材料	20
1.5.2 多孔纳米碳材料	20
1.5.3 天然植物纤维	21
1.5.4 高吸油树脂	21
1.5.5 吸油机理	21
1.6 论文的研究思路、内容和意义	22
第二章 傅克反应制备 POSS 基有机-无机杂化微孔材料	25
2.1 引言	25
2.2 实验部分	26
2.2.1 主要试剂和原料	26
2.2.2 双层型苯基倍半硅氧烷 (POSS) 的合成	26

2.2.3 POSS 基微孔材料的合成.....	27
2.2.4 测试表征	28
2.3 结果与讨论	29
2.3.1 POSS 基微孔材料的制备.....	29
2.3.2 POSS 基微孔材料的化学结构.....	30
2.3.3 POSS 基微孔材料的形貌及孔结构.....	33
2.3.4 POSS 基微孔材料对 CO ₂ 和 H ₂ 的吸附性能	39
2.4 本章小结	42
第三章 无模板一步法合成多级纳米孔聚脲材料	43
3.1 引言	43
3.2 实验部分	44
3.2.1 主要试剂和原料	44
3.2.2 多级孔聚脲材料的合成	44
3.2.3 测试表征	45
3.3 结果与讨论	46
3.3.1 多级孔聚脲材料的制备	46
3.3.2 多级孔聚脲材料的化学结构	48
3.3.3 多级孔聚脲材料的形貌和孔结构	49
3.4 本章小结	52
第四章 表面活性剂辅助的甲醇气氛呼吸图膜：有序微米孔阵列	55
4.1 引言	55
4.2 实验部分	56
4.2.1 主要试剂和原料	56
4.2.2 聚合物合成	56
4.2.3 甲醇气氛呼吸图膜的制备	58
4.2.4 表征方法	58
4.3 结果与讨论	59
4.3.1 甲醇气氛下聚苯乙烯有序多孔膜的制备	59

4.3.2 甲醇气氛呼吸图阵列形成机理	64
4.3.3 甲醇气氛呼吸图法的推广	69
4.4 本章小结	70
第五章 可溶胀聚二甲基硅氧烷海绵及其油水分离应用	71
5.1 引言	71
5.2 实验部分	72
5.2.1 主要试剂和原料	72
5.2.2 可溶胀聚二甲基硅氧烷海绵的制备	72
5.2.3 聚二甲基硅氧烷海绵的性能表征	73
5.2.4 聚二甲基硅氧烷海绵的吸油性能	73
5.3 结果与讨论	74
5.3.1 可溶胀聚二甲基硅氧烷海绵的制备	74
5.3.2 聚二甲基硅氧烷海绵的性能	75
5.3.3 聚二甲基硅氧烷海绵的油/水分离	79
5.4 本章小结	83
第六章 总结及展望	85
参考文献	88
博士期间发表的论文	105
致谢	106

厦门大学博硕士论文摘要库

Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English.....	III
Chapter I Advances in porous polymers	1
1.1 Introduction	1
1.2 Microporous polymers	2
1.2.1 Hypercrosslinked polymers (HCPs)	2
1.2.2 Covalent organic frameworks (COFs).....	6
1.2.3 Conjugated microporous polymers (CMPs).....	8
1.2.4 Polymers of intrinsic microporosity (PIMs).....	10
1.3 Hierarchically structured porous materials.....	10
1.4 Ordered porous polymers	12
1.4.1 Ordered porous polymer films via breath figure method	13
1.4.2 Applications of ordered porous polymer films	17
1.5 Porous oil-absorbents	19
1.5.1 Sponges with hydrophobicity and oleophilicity	20
1.5.2 Porous materials with nanocarbon	20
1.5.3 Natural plant fibers	21
1.5.4 High oil-absorptive resins.....	21
1.5.5 Mechanism of oil-absorption.....	21
1.6 Objectives, contents and significance of the dissertation.....	22
Chapter II POSS-based hybrid porous polymers via Friedel-Crafts	
reaction	25
2.1 Introduction	25
2.2 Experimental section	26
2.2.1 Main reagents and materials	26

2.2.2 Synthesis of double-decker-shaped silsesquioxane (POSS).....	26
2.2.3 Synthesis of POSS-based porous polymer materials (PPMs)	27
2.2.4 Characterization and Instruments	28
2.3 Result and discussion	29
2.3.1 Preparation of PPMs	29
2.3.2 Chemical structures of PPMs	30
2.3.3 Morphologies and porosities of PPMs	33
2.3.4 Adsorption for CO ₂ and H ₂	39
2.4 Conclusions	42
Chapter III Hierarchically structured porous polyureas (PUs) via free-template and one-step methods.....	43
3.1 Introduction	43
3.2 Experimental section	44
3.2.1 Main reagents and materials	44
3.2.2 Synthesis of hierarchically structured porous PUs	44
3.2.3 Characterization and Instruments	45
3.3 Result and discussion	46
3.3.1 Preparation of hierarchically structured porous PUs.....	46
3.3.2 Chemical structures of PUs	48
3.3.3 Morphologies and porosities of PUs	49
3.4 Conclusions	52
Chapter IV Breath figure arrays in methanol vapor assisted by surface active agents: ordered pores in micrometer scales	55
4.1 Introduction	55
4.2 Experimental section	56
4.2.1 Main reagents and materials	56
4.2.2 Synthesis of polymers.....	56
4.2.3 Preparation of breath figure (BF) in methanol vapor	58

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.